

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-181312

(43)Date of publication of application : 08.08.1987

(51)Int.Cl. C08F285/00
C08L 51/00

(21)Application number : 61-024533

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 06.02.1986

(72)Inventor : KISHIDA KAZUO
TOYOOKA YUTAKA
KITAHARA HARUYOSHI

(54) PRODUCTION OF THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION HAVING IMPROVED IMPACT RESISTANCE, WEATHER RESISTANCE AND MOLDABILITY**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the titled composition having improved balance of luster and impact resistance of molded article in a range between low temperature and high temperature, by subjecting a specific vinyl compound to graft polymerization in the presence of specific multiple structure crosslinked acrylic rubber latex.

CONSTITUTION: (B) 95W10pts.wt. monomer selected from aromatic vinyl compound and a compound shown by the formula $\text{CH}_2=\text{CRX}$ [R is H or CH_3 ; X is CN or COOR' (R' is 1W8C alkyl)] is subjected to graft polymerization in the presence of (A) 5W95pts.wt. (solid content) of multiple structure crosslinked acrylic rubber which consists (i) 2W80wt% inner part of particles comprising diene rubber swelled with acid group-containing copolymer latex and (ii) 20W98wt% outer layer part of particles comprising a crosslinked acrylic ester polymer using both a graft crossing agent and a crosslinking agent to give the aimed composition. The composition may be blended with (C) a hard thermoplastic resin in an amount to give a ratio of the component A of 5W80%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 特許公報(B2)

平3-66329

⑤ Int. Cl.⁵

C 08 F 285/00

識別記号

MQX

庁内整理番号

7142-4J

⑭ 公告

平成3年(1991)10月17日

発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 耐衝撃性、耐候性および成形性に優れるグラフト共重合体樹脂の製造方法

⑯ 特 願 昭61-24533

⑰ 公 開 昭62-181312

⑱ 出 願 昭61(1986)2月6日

⑲ 昭62(1987)8月8日

⑲ 発 明 者	岸 田 一 夫	広島県大竹市御幸町20番1号	三菱レイヨン株式会社内
⑲ 発 明 者	豊 岡 豊	広島県大竹市御幸町20番1号	三菱レイヨン株式会社内
⑲ 発 明 者	北 原 春 義	広島県大竹市御幸町20番1号	三菱レイヨン株式会社内
⑲ 出 願 人	三菱レイヨン株式会社	東京都中央区京橋2丁目3番19号	
審 査 官	柿 崎 良 男		

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 酸基含有共重合体ラテックスで肥大化したジェン系ゴム(i) 2~80重量%を粒子内部に含み、グラフト交叉剤と架橋剤を併用して得たアクリル酸エステルを主成分とする架橋アクリル酸エステル系重合体(ii) 20~98重量%がその外層部を構成してなる多重構造架橋アクリル系ゴム(1)のラテックス 5~90重量部(固形分として)の存在下に、芳香族ビニル化合物および一般式 $\text{CH}_2=\text{CRX}$

(式中、RはHまたは CH_3 を、XはCNまたは COOR^1 を表わす。但し、 R^1 は炭素数1~8のアルキル基である。)

で表わされるエチレン性不飽和化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の単量体(2)95~10重量部((1)と(2)の合計量100重量部)を重合することを特徴とする耐衝撃性、耐候性および成形性に優れるグラフト共重合体樹脂の製造方法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐衝撃性、耐候性および成形性に優れるグラフト共重合体樹脂の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

耐衝撃性樹脂として、樹脂-ゴム二相系からなるABS樹脂がある。しかし、このABS樹脂は、耐衝撃性を付与するためのゴム成分であるブタジ

エン系重合体とその主鎖中に化学的に不安定な二重係結合を多く有しているため、紫外線などによつて劣化しやすく、耐候性に劣ることが良く知られている。

5 このABS樹脂の耐候性を改良する方法として、主鎖中に二重結合を殆ど有さない飽和ゴム状重合体を使用する方法が提案されており、その代表的なものにアクリル酸エステル系ゴムを使用したものが知られている。この飽和ゴムは紫外線に対しては安定である反面、架橋やグラフト活性点を有していないため、樹脂-ゴム二相系樹脂での必須条件であるゴム架橋やグラフト構造をとりにくく、ジェン系ゴムを用いたものに比べると、軟らかく、弾性率が低く、弾性回復が遅うという欠点を有している。そのためこのような飽和ゴムを用いたABS樹脂に類似した樹脂組成物を成形材料として用いて射出成形を行うと、ゴム粒子の配向が著しく、成形物の表面の全領域あるいは一定流動方向に真珠様光沢が発現する。また、顔料などで着色された場合に、更にこの傾向が強調されるため商品価値が低下するという欠点があった。この欠点を改良するために架橋剤の種類を選定して共重合する方法、過酸化剤架橋などによる方法、ジェン系ゴムを粒子内部に含む多重構造架橋アクリルゴムを使用する特公昭47-7863号公報、特開昭56-86918号公報、特開昭56-133311号公報、

特開昭57-167308号公報、特開昭58-120663号公報等に開示された方法等が提案されている。

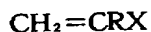
〔発明が解決しようとする問題点〕

しかるに、従来提案されている熱可塑性樹脂では、これを高温成形した際の成形品の光沢と耐衝撃性のバランスが必ずしも満足でされたものではない。すなわち低温から高温の広範囲にわたる成形温度領域で成形した際に成形品の高光沢を維持できない欠点があり、目的とする優れた耐衝撃性、耐候性および成形性を有する熱可塑性樹脂が未だ得られていないのが現状である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らはこのような現状に鑑み、低温から高温での成形条件下での耐衝撃性—光沢のバランスの改良を目的として鋭意検討した結果、特定の方法で製造した小粒子径ジエン系ゴムラテックスを酸基含有共重合体ラテックスで肥大化したジエン系ゴムを粒子内部に含み、グラフト交叉剤と架橋剤を併用することにより得たアクリル酸エステルを主成分とする架橋アクリル酸エステル系重合体がその外層部を構成してなる多重構造アクリル系ゴムを含むラテックスの存在下に、芳香族ビニル化合物およびエチレン性不飽和化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の単量体を重合させてグラフト共重合体樹脂を製造することにより、上記問題点が解決され、耐衝撃性、耐候性および成形性の全てに優れた熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明の耐衝撃性、耐候性および成形性に優れるグラフト共重合体樹脂の製造方法は、酸基含有共重合体ラテックスで肥大化したジエン系ゴム (i) 2~80重量%を粒子内部に含み、グラフト交叉剤と架橋剤を併用して得たアクリル酸エステルを主成分とする架橋アクリル酸エステル系重合体 (ii) 20~98重量%がその外層部を構成してなる多重架橋アクリル系ゴム(1)のラテックス5~95重量部 (固形分として) の存在下に、芳香族ビニル化合物および一般式



(式中、RはHまたはCH₃を、XはCNまたはCOOR'を表わす。但し、R'は炭素数1~8のアルキル基である。)

で表わされるエチレン性不飽和化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の単量体(2)95~10重

量部 ((1)と(2)の合計量100重量部) を重合することを特徴とする。

本発明において、多重構造架橋アクリル系ゴム(1)の粒子内層を構成する肥大化ジエン系ゴム(i)は、1, 3-ブタジエン100~50重量%およびこれと共重合可能なCH₂=C<基を有する単量体0~50重量% (合計100重量%) とから構成されるものであり、1, 3-ポリブタジエンホモポリマーまたは1, 3-ブタジエン単位50重量%以上から構成される共重合体である。該共重合体の例としては、例えばブタジエン—スチレン共重合体、ブタジエン—ビニルトルエン共重合体などのようなブタジエン—芳香族ビニル化合物共重合体；ブタジエン—アクリロニトリル共重合体；ブタジエン—メタクリロニトリル共重合体；ブタジエン—アクリル酸メチル共重合体、ブタジエン—アクリル酸エチル共重合体、ブタジエン—アクリル酸ブチル共重合体、ブタジエン—アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体などのようなブタジエン—アクリル酸アルキルエステル共重合体；ブタジエン—メタクリル酸メチル共重合体；ブタジエン—メタクリル酸エチル共重合体などのようなブタジエン—メタクリル酸アルキルエステル共重合体；などを含み、更に1, 3-ブタジエン単位50重量%以上から構成される三元共重合体も含む。これらは、通常、公知の乳化重合によつて容易に製造することができる。また、このジエン系ゴムの製造に使用する触媒、乳化剤等は特に制限なく各種のものが使用できるが、このゴムの粒子径は0.04~0.2μmのものが好ましい。

本発明においては、上記ジエン系ゴムのラテックスを肥大化するために酸基含有共重合体ラテックスを使用する。この酸基含有共重合体ラテックスは、酸基含有単量体とアクリル酸アルキルエステルとを構成成分とすることが不可欠の条件である。酸基含有量体としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびクロトン酸等が挙げられる。またアクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステルの少なくとも一種が選ばれる。

アクリル酸アルキルエステルの代わりに、例えばメタクリル酸エステル、スチレン、アクリロニトリル等の単量体を用いても全く肥大化効果は見られない。しかし、アクリル酸アルキルエステル

の半量以下を上記他の単量体等で置換することは可能である。

酸基含有量体は、酸基含有量共重合体の構成モノマーの3~30重量%となる範囲で使用される。3重量%未満では肥大化能力が小さく、また、30重量%を越えると逆に肥大化能力が強すぎて、 $1\mu\text{m}$ を越える過大な粒子を生成させる傾向になりあまり好ましくない。

また、酸基含有単量体の最適構成量は、用いるアクリル酸アルキルエステルの親水性の割合によっても変化する。アクリル酸アルキルエステルの親水性が高い場合には、酸基含有単量体の量が少ない領域で肥大化の効果が発揮されるが、酸基含有単量体の量が多くなるとラテックスが破壊されるため好ましくない。逆にアクリル酸アクリルエステルの親水性が低い場合には、酸基含有単量体の量の低い領域では肥大化効果が少なく、酸基含有単量体の量がある程度より多くならないと効果が発揮できない。例えば親水性の高いアクリル酸アルキルエステルであるアクリル酸メチルやアクリル酸エチルの場合には、酸基含有単量体の量が5~10重量%のときが最適であるのに対し、アルキル基の炭素数が4以上の疎水性アクリル酸アルキルエステルであるアクリル酸ブチルやアクリル酸2-エチルヘキシルの場合には、酸基含有単量体の量が13~20重量%の場合に最適となる。なお親水性の高いアクリル酸アルキルエステルを用いると、酸基含有単量体の量が5~10重量%の場合であつても系が不安定になりやすく、そのためにカレット（粗大粒子）が生じやすいという難点があるのに対し、疎水性アクリル酸アルキルエステルを用いれば、系が不安定になることもなく、均一な肥大化粒子が得られることが多い。

酸基含有単量体としては、前記単量体の他に、桂皮酸、無水マレイン酸、ブテントリカルボン酸等があるが、これらは肥大化能力が小さいので実用的でない。

この酸基含有共重合体はラテックスの形で使用されるのが、その粒子の大きさは肥大化能力に大きな影響を与え、好ましい平均粒子径は $0.05\sim 0.2\mu\text{m}$ の範囲である。 $0.05\mu\text{m}$ より小さい場合はその肥大化能力は著しく低下し、また $0.2\mu\text{m}$ より大きい場合には、肥大化後のゴム粒子径が大きくなり過ぎるので、引続いてグラフト重合を行つた

りする場合に不安定となり凝集しやすくなる。

ジェン系ゴムの肥大化は、 $0.04\sim 0.2\mu\text{m}$ のような小粒子径のジェン系ゴムラテックスに酸基含有共重合体ラテックスを添加することにより行われている。酸基含有共重合体ラテックスの添加量は基体ジェン系ゴムラテックス100重量部（固形分）に対して $0.1\sim 10$ 重量部（固形分として）であり、特に好ましくは、 $0.5\sim 5$ 重量部である。このような添加量で肥大化ジェン系ゴム（i）のラテックスの粒子径は、 $0.15\sim 1\mu\text{m}$ に調整され、このゴムを内部に含有する架橋アクリル酸エステル系重合体のラテックスの粒子径が成形物の外観上好ましい $0.18\sim 3\mu\text{m}$ の範囲になる。

本発明において、ジェン系ゴムの肥大化処理を行う場合、基体ジェン系ゴムラテックスのpHは7以上に保つておくことが好ましい。pH値が酸性側にある場合には、酸基含有共重合体ラテックスを添加しても肥大化効果が低く、本発明の目的とする樹脂組成物を有利に製造することが困難である。

この基体ジェン系ゴムラテックスのpHを7以上にするのは、この基体ジェン系ゴムの重合中に調節しても良いし、また肥大化処理の前に別に行つても良い。

本発明におけるゴム粒子外層を構成する架橋アクリル酸エステル系重合体（ii）はグラフト交叉剤と架橋剤を併用して得たものであり、この重合体（ii）の主成分（50重量%以上）であるアクリル酸エステルとしては、例えばエステル部分がメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、2-エチルヘキシル、n-ラウリルなど炭素数1~12のアルキルエステル；アクリル酸クロルエチルのようなハロアルキルエステル；アクリル酸ベンジルまたはフェネチルなどの芳香族エステル；などが用いられる。

これらアクリル酸エステルと共重合可能な単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸のようなメタクリル酸エステル；アクリロニトリル；スチレンなどが挙げられ、これらは該重合体（ii）の構成単位50重量%以下で所望により用いられる。

ところで、このアクリル酸エステル系重合体が架橋構造を形成するためには、前記アクリル酸エステルを主成分とする単量体または単量体混合物

にグラフト交叉剤もしくは架橋剤をそれぞれ単独添加して重合する方法が一般的である。しかしながら本発明においては、このアクリル酸エステル系重合体に架橋構造を形成する際にグラフト交叉剤と架橋剤を組合せて併用することにより、従来のグラフト交叉剤もしくは架橋剤の単独使用による架橋構造では得られなかった成形性の問題点を解決し得た点が最大の特徴である。

本発明におけるグラフト交叉剤としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シアヌル酸、イソシアヌル酸などのアリルエステルなどが挙げられる。また架橋剤としてはポリアルキレングリコールのジアクリレートもしくはジメタクリレート、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

本発明のグラフト共重合体樹脂の製造に際し、架橋アクリル酸エステル系重合体(ii)の粒子内部に肥大化ジエン系ゴム(i)を含ませる方法としては次のような方法がある。

まず、肥大化ジエン系ゴム(i)を、ジエン系ゴムの乳化重合とそれに引き続き酸基含有共重合体ラテックスの添加による肥大化处理により調整する。次のこの肥大化ジエン系ゴムラテックス2~80重量%、好ましくは5~50重量%(固定分として)の存在下で、架橋アクリル酸エステル系重合体構成単量体混合物20~98重量%、好ましくは95~50重量%を重合させるいわゆるシード重合を実施する。このようにして重合された多重構造架橋アクリル系ゴム(1)の膨潤度(メチルエチルケトン中、30℃、24時間浸漬静置後の膨潤重量と絶乾重量との比)は、成形物の外観衝撃強度などの樹脂特性バランスを考慮すると4~16、好ましくは6~9であることが望ましい。膨潤度をこの範囲に調節するためには、前記グラフト交叉剤と架橋剤の合計量がアクリル酸エステル系重合体構成単量体に対し0.1~10重量%となるよう添加することが好ましい。グラフト交叉剤と架橋剤の合計量が0.1重量%未満であると膨潤度が上記範囲外になり、成形物の外観上好ましくなく、10重量%を越える添加量では衝撃強度が低下する傾向となる。また、このようなシード重合は架橋アクリル系ゴムが肥大化ジエン系ゴムを完全に被覆するように行わないと目的とする外観、耐候性の優れた樹脂は得られない。

次いで、このようにして得られた多重構造架橋アクリル系ゴム(1)のラテックス5~90重量部(固形分として)の存在下に、芳香族ビニル単量体および一般式 $\text{CH}_2=\text{CRX}$

(式中、RはHまたは CH_3 を、XはCNまたは COOR^1 を表わす。但し、 R^1 は炭素数1~8のアルキル基である。)

で表わされるエチレン性不飽和化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の単量体(2)(95~10重量部(1)と(2)の合計量が100重量部)を、ラジカル開始剤の存在下に、単量体(2)の全量を一時にあるいは分割もしくは連続的にラテックス中に添加して重合を行う。添加する単量体の量が多い場合には、生成する重合物の熔融流動性の保持およびグラフト重合体の生成を助長するために連続注入法が望ましい。

前記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等が代表的なものとして挙げられる。また一般式 $\text{CH}_2=\text{CRX}$ で表わされるエチレン性不飽和化合物としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸またはメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチルエステル等が代表的なものとして挙げられる。

こうして得られたグラフト共重合体樹脂はそのまま用いることができるが、別途製造された硬質の熱可塑性樹脂を全樹脂組成物中での多重構造架橋アクリル系ゴム(1)が5~80重量%になるような割合でグラフト共重合体樹脂と混合して樹脂組成物として使用することもできる。上記硬質の熱可塑性樹脂としては、常温で硬質のものであれば特に制限なく使用することができるが、芳香族ビニル化合物-アクリロニトリル共重合体、芳香族ビニル化合物-アクリロニトリル-メタクリル酸メチル三元共重合体、芳香族ビニル化合物-アクリロニトリル-低級アルキルアクリレート三元共重合体、アクリロニトリル-低級アルキルアクリレート共重合体、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリル-スチレン-マレイミド共重合体およびABS樹脂等が好適なものとして例示される。

本発明方法により得られた耐衝撃性、耐候性および成形性に優れたグラフト共重合体樹脂は、必要に応じて染顔料などの各種着色剤、光または熱

に対する安定剤類、無機または有機の粒状、粉状または繊維状の充填剤、発泡剤等を添加することができる。また、このグラフト共重合体樹脂は射出成形、押出成形などの各種加工法により成形され、耐衝撃性および耐候性の優れた各種成形物として、またラミネート構造物の構成要素、例えば太陽光に曝される最外層としても利用することができる。

〔実施例〕

以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。実施例中、%、部はそれぞれ重量%、重量部を表わし、粒子径はゴム、樹脂ラテックスに関して電顕法で求めた粒子径と、そのラテックスの希釈溶液(0.15g/ℓ)の波長700nmにおける吸光度との関係から検量線を作成し、ラテックスの吸光度を測定して検量線から求めたものである。

実施例 1~7

(I) 肥大化ジェン系ゴム(A)の合成

(1) 肥大化ジェン系ゴム(A-1)の合成

基体ゴム(a-1)の合成

1, 3-ブタジエン	66部
n-ブチルアクリレート(BuA)	9部
スチレン(ST)	25部
ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド	0.2部
オレイン酸カリウム	1.0部
不均化ロジン酸カリウム	1.0部
ピロリン酸ソーダ	0.5部
硫酸第一鉄	0.005部
デキストロース	0.3部
無水硫酸ナトリウム	0.3部
イオン交換水	200部

上記の組成物を100ℓのオートクレーブ中で50℃で重合した。9時間ではほぼ重合は完了し、転化率97%、粒子径0.08μm、pH9.0のゴムラテックスが得られた。次いで、肥大化用の酸基含有共重合体(B)ラテックスを下記のようにして合成した。

n-ブチルアクリレート(BuA)	85部
メタクリル酸(MAA)	15部
オレイン酸カリウム	2部
ジオクチルスルホコハク酸ソーダ	1部
クメンヒドロパーオキサイド	0.4部

ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.3部

イオン交換水 20部

上記組成物を別の重合装置で70℃で4時間重合させた。転化率は98%であり、平均粒子径0.08μmのラテックスが得られた。基体ゴム(a-1)ラテックス100部(固形分)に上記酸基含有共重合体(B)ラテックス2部(固形分)を攪拌しながら添加し、更に30分間攪拌を続け、平均粒子径0.27μmの肥大化ジェン系ゴムラテックス(A-1)を得た。

(2) 肥大化ジェン系ゴム(A-2)の合成 ゴム(a-2)の合成

1, 3-ブタジエン	100部
ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド	0.2部
t-ドテシルメルカプタン	0.5部
オレイン酸カリウム	1.0部
不均化ロジン酸カリウム	1.0部
ピロリン酸ソーダ	0.5部
硫酸第一鉄	0.005部
デキストロース	0.3部
無水硫酸ナトリウム	0.4部
イオン交換水	200部

上記の組成物を100ℓのオートクレーブ中で50℃で重合した。9時間ではほぼ重合は完了し、転化率96%、粒子径0.08μm、pH8.8のゴムラテックス(a-2)が得られた。このゴムラテックス100部(固形分)に前記酸基含有共重合体(B)ラテックス2部(固形分)を攪拌しながら添加し、30分間攪拌を続け、平面粒子系0.28μmの肥大化ジェン系ゴムラテックス(A-2)を得た。

(II) 多重構造架橋アクリル系ゴム(C)の製造

肥大化ジェン系ゴムラテックス(A-1)20部(固形分)を反応釜に移し、不均化ロジン酸カリウム1部、イオン交換水150部を加え、窒素置換を行い、70℃(内温)に昇温した。これに10部のイオン交換水に0.12部の過硫酸カリウム(KPS)を溶解した溶液を加え、下記の窒素置換された単量体混合物を2時間に亘って連続的に滴下した。

BuA	80部
メタクリル酸アリル(AMA)	0.32部

エチレングリコールジメタクリレート
(EDMA) 0.16部

滴下終了と同時に内温の上昇はなくなるが、更に80℃に昇温し1時間反応を続けると、重合率は98.8%に達し、肥大化ジエン系ゴムを内部に含む多重構造架橋アクリル系ゴム(C-1)を得た。この多重構造架橋アクリル系ゴムの膨潤度は6.4、ゲル含有量は93.0%、粒子径は*

* 0.28 μ mであつた。

以下同様にして、肥大化ジエン系ゴムラテックスの種類、使用量ならびに架橋アクリル酸エステル系重合体用の単量体の種類、使用量を第1表に示すように代えた以外は上記と全く同じ、条件で多重構造架橋アクリル系ゴムC-2、C-3およびC-4のラテックスを製造した。それらの結果を第1表に示した。

第 1 表

	使用した肥大化ジエン系ゴム(A)ラテックス		使用した架橋アクリル酸エステル系重合体(ii)用単量体 (部)	粒子径 (μ m)	膨潤度	ゲル含有量 (%)
	種類	使用量(部) (固形分)				
C-2	A-2	20	BuA/AMA/EDMA=80/0.32/0.16	0.31	6.6	92.0
C-3	A-2	20	BuA/AMA/DVB*=80/0.32/0.16	0.30	6.2	92.6
C-4	A-2	50	BuA/AMA/EDMA=50/0.2/0.1	0.32	6.4	93.2

* DVB:ジビニベンゼン

(Ⅲ) グラフト共重合体(D)ラテックスの製造

多重構造架橋アクリル系ゴム(C-1)ラテックス30部(固形分)を反応釜にとり、イオン交換水140部を加え希釈し、70℃に昇温した。別にアクリロニトリル(AN)/ST=29/71%から成るグラフト重合用単量体混合物を70部調整し、ベンゾイルパーオキシサイド(BPO)0.35部を溶解した後、窒素置換した。この単量体混合物を15部/hrの速度で定量ポンプを使用し、上記反応系内に加えた。全単量体混合物の注入の終了後、系内温度を80℃に昇温し、30分

30 攪拌を続け、グラフト共重合体ラテックス(D-1)を得た。重合率は99%であつた。

D-1の一部に希硫酸を加えて凝固乾燥した粉末をメチルエチルケトン還流下で直抽出を行い、抽出部の η_{sp}/C をジメチルホルムアルミド(DMF)を溶媒として25℃で測定したところ、0.67であつた。

また多重構造架橋アクリル系ゴムラテックスの種類、使用量およびグラフト重合用の単量体の種類、使用量を第2表に示すように代えた以外は上記と同じように全く同じ条件でグラフト

共重合体D-2~D-5の重合を行った。

第 2 表

	使用した多重構造アクリル系ゴム(C)ラテックス		使用したグラフト重合用単量体 (部)
	種類	使用量(部) (固形分)	
D-2	C-2	30	AN/ST=20.3/49.7
D-3	C-3	//	//
D-4	C-4	//	//
D-5	C-2	70	AN/ST=8.7/21.3

(Ⅳ) 重合体の塩析およびベレット化

上記のようにして製造したラテックスD-1~D-5を、全ラテックスの3倍量の塩化アルミニウム($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) 0.15%水溶液(90℃)中に攪拌しながら投入し凝固させた。

全ラテックスの添加終了後、凝固槽内の温度を93℃に昇温し、このまま5分間放置させた。これを冷却後、遠心脱水機により脱液、洗浄を行い乾燥した。これらグラフト共重合体の乾燥

粉末D-1~D-4のそれぞれ100部に、ステアリン酸バリウム1部、アンテージW-300(商品名、川口化学製、フェノール系酸化防止剤)0.1部、チヌビン-P(商品名、チバカイギー社製、紫外線吸収剤)0.5部を加え、ヘンシエルミキサーで2000rpm、5分間混合した後、40mmφ押出機によりシリンダー温度220℃でペレット化した。

このようにしてグラフト共重合体D-1~D4からそれぞれペレットE-1~E-4を得た。また、グラフト共重合体D-5の粉末と、ポリカーボネート(ユーピロンS-2000、商品名、三菱瓦斯化学製)粉末、市販AS樹脂粉末(AN/ST=26/74(重量比)、 $\eta_{sp}/C=0.65$)または市販のアクリロニトリル- α メチルスチレン(α MS)共重合体樹脂(AN/ α MS=20/80(重量比)、 $\eta_{sp}/C=0.45$)とを各々43:57(重量比)で、ブレンドして同様に押し出し、それぞれペレットE-5、E-6およびE-7を得た。

比較例 1~2

上記実施例2および4の多重構造架橋アクリル系ゴム(C-2)および(C-4)の製造の際にEDMAを併用せずにAMAのみをそれぞれ単独に0.48部および0.3部使用する以外は、実施例2のC-2、D-2、E-2および実施例4のC-4、D-4、E-4の製造と全く同様にしてそれぞれペレットE-8およびE-9を得た。

比較例 3~4

上記実施例2および3の多重構造架橋アクリル系ゴム(C-2)および(C-3)の製造の際にAMAを併用せずにEDMAおよびDVBのみをそれぞれ単独に0.48部使用する以外は、実施例2のC-2、D-2、E-2および実施例3のC-

3、D-3、E-3の製造と全く同様にしてそれぞれペレットE-10およびE-11を得た。

評価法

E-1~E-11および市販ABS樹脂、ABS樹脂およびAES樹脂のペレットを射出成形機(山城精機製、SAV-30A型スクリュタイプ)により、次の2条件で成形した。

成形条件	シリンダー温度	金型温度	評価用試片
1	200℃ (但しE-5、E-7は220℃)	60℃	1)ノッチ付アイゾット試験用 2)外観評価用平板(50×80×3mm)
2	270℃ (但しE-5、E-7は290℃)	60℃	外観評価用平板(50×80×3mm)

評価は以下に示す方法により実施した。また評価結果は第3表に示した。

20 (1) 耐候性

スガ試験機製、ウェザーメータWE-DCH型により、ブラックパネル83℃、スプレーサイクル18分/120分の条件で光沢の変化を測定した。

25 (2) 光沢

スガ試験機製、デジタル変角光沢計(入射角:60°)により測定した。

(3) アイゾット衝撃強度

ASTMD-256により測定した。

30 (4) メルトフローインデックス(MI)

東洋ボールドウイン製、メルトインデクサーによりASTMD-1238(200℃、5kg)により測定した。

第 3 表

No.	グラフト共重合体ペレットの種類	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	MI (g/10分)	*1 成形外観	光沢(%)		耐候性—光沢変化 サンシャインウェザーメータ (時間)				
					成形温度		0	100	200	300	400
					200℃	270℃					
実施例 1	E-1	20	0.9	○	91.0	88.3	91.0	88.1	86.8	85.9	85.5
// 2	E-2	25	1.1	○	90.4	87.7	90.4	88.4	87.2	85.4	84.2
// 3	E-3	24	1.3	○	89.7	87.0	89.7	87.5	86.3	85.1	84.1

No	グラフト共重合体ペレットの種類	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	MI (g/10分)	*1 成形外観	光沢(%)		耐候性—光沢変化 サンシャインウェザーメータ (時間)				
					成形温度		0	100	200	300	400
					200℃	270℃					
// 4	E-4	28	1.2	○	89.2	86.5	89.2	87.4	85.4	83.3	82.6
// 5	E-5	45	0.3	○	(220℃) 88.5	(290℃) 85.8	88.5	87.0	85.6	82.5	79.1
// 6	E-6	26	1.4	○	91.1	88.4	91.1	89.1	87.3	85.1	83.0
// 7	E-7	14	0.1	○	(220℃) 89.2	(290℃) 86.5	89.2	86.7	84.0	83.1	82.0
比較例 1	E-8	25	1.0	○	85.9	80.0	85.9	83.2	82.0	80.2	78.4
// 2	E-9	28	1.1	○	84.5	79.3	84.5	82.3	80.1	79.2	77.3
// 3	E-10	25	1.1	○	85.1	80.2	85.1	83.1	82.0	79.8	78.1
// 4	E-11	24	1.2	○	85.1	80.4	85.1	82.3	81.0	79.5	78.6
市販ABS樹脂	—	23	1.5	○	81.2	70.3	81.2	72.1	65.3	57.3	47.0
市販ASA樹脂	—	22	1.3	×	58.7	53.1	58.7	50.2	43.2	40.7	36.8
市販AES樹脂	—	20	1.4	△	84.3	68.3	84.3	75.3	71.7	67.3	62.9

*1: ○ 良い △ 悪い × 極めて悪い

〔発明の効果〕

以上の結果から、本発明のグラフト共重合体樹脂の製造において、アクリル酸エステル系重合体
25 が架橋構造を形成する際、グラフト交叉剤と架橋剤を同時に併用することにより、優れた成形外観、耐候性を有しながら低温～高温の広域にわたつての成形物光沢と耐衝撃性のバランスが向上することが明らかである。すなわち、例えばE-2 30

とE-8、E-4とE-9との比較により、グラフト交叉剤と架橋剤の併用系がグラフト交叉剤の単独使用系よりも優れ、またE-2とE-10、E-3とE-11との比較により、前例と同様にここでもグラフト交叉剤と架橋剤の併用系が架橋剤の単独使用系よりも優位性が認められることがわかる。

【公報種別】特許法第64条の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成6年(1994)10月5日

【公告番号】特公平3-66329
 【公告日】平成3年(1991)10月17日
 【年通号数】特許公報3-1659
 【出願番号】特願昭61-24533
 【特許番号】1819722
 【国際特許分類第5版】
 C08F 285/00 MQX 7142-4J

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 酸基含有単量体及びアクリル酸アルキルエステルを必須成分とする酸基含有共重合体ラテックスで肥大化したジエン系ゴム(i) 2~80重量%を粒子内部に含み、グラフト交叉剤と架橋剤を併用して得たアクリル酸エステルを主成分とする架橋アクリル酸エステル系重合体(ii) 20~98重量%がその外層部を構成してなる多重構造架橋アクリル系ゴム(1)のラテックス5~90重量部(固形分として)の存在下に、芳香族ビニル化合物および一般式 $\text{CH}_2=\text{CRX}$

(式中、RはHまたは CH_3 を、XはCN又は COOR^1 を表す。但し、 R^1 は炭素数1~8のアルキル基である。)

で表されるエチレン性不飽和化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の単量体(2) 95~100重量部((1)と(2)の合計量100重量部)を重合することを特徴とする耐衝撃性、耐候性および成形性に優れたグラフト共重合体樹脂の製造方法。」と補正する。

2 第3欄31行「酸基含有共重合体ラテックス」を「酸基含有単量体及びアクリル酸アルキルエステルを必須成分とする酸基含有共重合体ラテックス」と補正する。

3 第6頁「第1表」下の「ジビニベンゼン」を「ジビニルベンゼン」と補正する。

4 第14欄2行「得た。」の次に「比較例5
 上記実施例2の多重構造アクリル系ゴム(C-2)の製造の際にAMAを使用せずにリン酸トリアルルを0.456部とEDMAを0.056部使用する以外は、実施

例2のC-2、D-2、E-2の製造と全く同様にしてベレットE-12を得た。

比較例6

肥大化ジエン系ゴムを酸基含有共重合体(B)にラテックスを添加せずに、下記のような組成で重合した。

Bd	100	部
過硫酸カリウム	0.4	部
t-ブチルメルカプタン	0.4	部
オレイン酸カリウム	0.3	部
不均化ロジン酸カリウム	0.3	部
イオン交換水	50	部

上記の組成物を100gのオートクレーブ中に仕込み、60℃、80rpm攪拌下で重合を開始した。重合転化率が30%に達した時点で、攪拌回転数を140rpmまで上昇させ、重合転化率が50%を過ぎた時点で攪拌回転数を100rpmまで下げ、オレイン酸カリウム、不均化ロジン酸カリウム各1部と水15部の混合物を重合系へ断続的に加えた。70時間でほぼ重合は完了し、転化率98.0%、粒子径0.28μm、pH8.9のゴムラテックスが得られた。

このゴムラテックスを、実施例1のC-1、D-1、E-1の製造と全く同様にしてベレットE-13を得た。」を加入する。

5 第14欄4行「E-1~E-11」を「E-1~E-13」と補正する。

6 第7頁~8頁「第3表」を「

第 3 表

No.	グラフト共 重合体ベレ ットの種類	アイゾット 衝撃強度 (kg・cm/cm)	MI (g/10分)	*1 成形外観	光沢 (%)		耐 候 性 - 光 沢 変 化 サンシャインウエザーメータ (時間)					
					成 形 温 度		0	100	200	300	400	
					200℃	270℃						
実施例 1	E-1	20	0.9	○	91.0	88.3	91.0	88.1	86.8	85.9	85.5	
" 2	E-2	25	1.1	○	90.4	87.7	90.4	88.4	87.2	85.4	84.2	
" 3	E-3	24	1.3	○	89.7	87.0	89.7	87.5	86.3	85.1	84.1	
" 4	E-4	28	1.2	○	89.2	86.5	89.2	87.4	85.4	83.3	82.6	
" 5	E-5	45	0.3	○	(220℃) 88.5	(290℃) 85.8	88.5	87.0	85.6	82.5	79.1	
" 6	E-6	26	1.4	○	91.1	88.4	91.1	89.1	87.3	85.1	83.0	
" 7	E-7	14	0.1	○	(220℃) 89.2	(290℃) 86.5	89.2	86.7	84.0	83.1	82.0	
比較例 1	E-8	25	1.0	○	85.9	80.0	85.9	83.2	82.0	80.2	78.4	
" 2	E-9	28	1.1	○	84.5	79.3	84.5	82.3	80.1	79.2	77.3	
" 3	E-10	25	1.1	○	85.1	80.2	85.1	83.1	82.0	79.8	78.1	
" 4	E-11	24	1.2	○	85.1	80.4	85.1	82.3	81.0	79.5	78.6	
" 5	E-12	24	0.62	△	86.6	61.4	86.6	84.1	83.0	81.5	79.1	
" 6	E-13	18	1.3	○	85.0	83.0	85.0	83.0	82.0	80.0	78.0	
市販ABS樹脂	—	23	1.5	○	81.2	70.3	81.2	72.1	65.3	57.3	47.0	
市販ASA樹脂	—	22	1.3	×	58.7	53.1	58.7	5.02	43.2	40.7	36.8	
市販AES樹脂	—	20	1.4	△	84.3	68.3	84.3	75.3	71.7	67.3	62.9	

*1 : ○良い △悪い ×極めて悪い

」と補正する。